

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-87801

(P2002-87801A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 1 B	3/32	C 0 1 B	A 4 G 0 4 0
	3/38		4 G 1 4 0
	3/48		5 H 0 2 7
H 0 1 M	8/04	H 0 1 M	X
	8/06		G
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-271917(P2000-271917)

(22) 出願日 平成12年9月7日 (2000.9.7)

(31) 優先権主張番号 特願2000-213908(P2000-213908)

(32) 優先日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 服部 馨

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100096817

弁理士 五十嵐 孝雄 (外3名)

Fターム(参考) 4G040 EA02 EA03 EA06 EA07 EB01

EB03 EB14 EB31 EB32 EB44

4G140 EA02 EA03 EA06 EA07 EB01

EB03 EB14 EB31 EB32 EB44

5H027 BA01 BA09 BA16 MM12

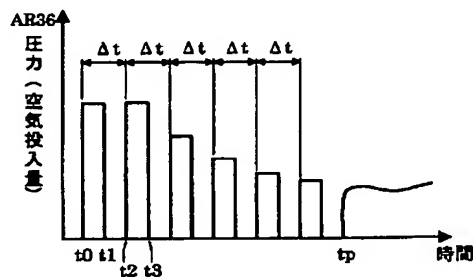
(54) 【発明の名称】 改質器の暖機制御

(57) 【要約】

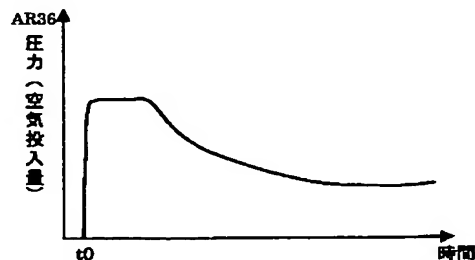
【課題】 改質装置の暖機時における局所的な過熱を防止する。

【解決手段】 炭化水素を含む改質原料から水素リッチな燃料ガスを生成するための改質器の暖機時において、改質器内での発熱反応に利用される昇温用ガスを、間欠的な投入量ピークを有する間欠投入パターンに従って改質器に投入する。昇温用ガスは、空気でもよく、あるいは、原燃料ガスでもよい。

(A) 改質部36への部分酸化用空気AR36の投入量制御 (第1実施例)



(B) 改質部36への部分酸化用空気AR36の投入量制御 (比較例)



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素を含む改質原料から水素リッチな燃料ガスを生成するための燃料改質装置であって、改質触媒を少なくとも含む改質器と、前記改質器の暖機時において、前記改質器内での発熱反応に利用される昇温用ガスを、間欠的な投入量ピークを示すピーク期間と前記ピーク期間以外の非ピーク期間とを有する間欠投入パターンに従って、前記改質器に投入するガス間欠投入部と、を備えることを特徴とする燃料改質装置。

【請求項2】 請求項1記載の燃料改質装置であって、前記ガス間欠投入部は、前記昇温用ガスを、前記非ピーク期間におけるベース流量と、前記ピーク期間において前記ベース流量に追加されるピーク部流量と、の和の流量で前記改質器に投入する、燃料改質装置。

【請求項3】 請求項2記載の燃料改質装置であって、前記ベース流量は、前記昇温用ガスを前記ベース流量だけ継続的に前記改質器に投入した場合にも前記改質器が過熱しない量の範囲に制限されている、燃料改質装置。

【請求項4】 請求項2または3記載の燃料改質装置であって、

前記ベース流量は一定量に維持される、燃料改質装置。

【請求項5】 請求項2または3記載の燃料改質装置であって、

前記ベース流量は可変に制御される、燃料改質装置。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の燃料改質装置であって、

前記改質器は、前記改質器内に導入される前記改質原料を加熱するための加熱部と、前記改質触媒を用いて前記加熱された改質原料を改質することによって改質ガスを生成する改質部と、前記改質ガス中の一酸化炭素を低減するための一酸化炭素低減部と、を有しており、前記昇温用ガスは、前記加熱部と、前記改質部と、前記一酸化炭素低減部と、のうちの少なくともいずれかに投入されるガスである、燃料改質装置。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載の燃料改質装置であって、

前記発熱反応は、前記改質器内に収納された触媒によって促進され、これによって前記触媒を加熱する、燃料改質装置。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれかに記載の燃料改質装置であって、

前記昇温用ガスは空気を含む、燃料改質装置。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれかに記載の燃料改質装置であって、

前記昇温用ガスは前記改質原料のガスを含む、燃料改質装置。

【請求項10】 請求項1ないし9のいずれかに記載の燃料改質装置であって、

前記ガス間欠投入部は、前記ピーク期間と前記非ピーク

2

期間との繰り返しの周期を一定に保つとともに、前記昇温用ガスの単位時間当たりの投入量を各ピーク期間毎に変化させる、燃料改質装置。

【請求項11】 請求項1ないし9のいずれかに記載の燃料改質装置であって、

前記ガス間欠投入部は、前記ピーク期間における前記昇温用ガスの投入量のピーク部分の高さをほぼ一定に保つとともに、前記ピーク期間の長さを変化させる、燃料改質装置。

10 【請求項12】 炭化水素を含む改質原料から水素リッチな燃料ガスを生成するための改質器の制御方法であって、

前記改質器の暖機時において、前記改質器内での発熱反応に利用される昇温用ガスを、間欠的な投入量ピークを示すピーク期間と前記ピーク期間以外の非ピーク期間とを有する間欠投入パターンに従って、前記改質器に投入することを特徴とする制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【発明の属する技術分野】本発明は、炭化水素を含む改質原料から水素リッチな燃料ガスを生成する燃料改質装置の暖機制御技術に関する。

【0002】

【従来の技術】改質装置では、水蒸気改質反応や部分酸化反応などの種々の化学反応を利用して、改質原料から水素リッチな燃料ガスを生成する。このような化学反応は、改質装置の内部に収納された触媒によって促進される。また、通常の改質装置には、改質原料を昇温するための加熱部が設けられており、この加熱部においても、触媒を用いた発熱反応を利用することが多い。

【0003】このように、改質装置では各種の反応を促進するために種々の触媒が利用されている。触媒による反応を促進するためには、触媒の活性が充分に高くなる温度にまで触媒を昇温させる必要がある。したがって、例えば改質装置の起動時には、装置の内部を適切な温度まで上昇させる時間（暖機時間）を、より短くすることが好ましい。

【0004】改質装置の暖機時間の短縮のための技術として、例えば特開平11-86893号公報に記載されたものが知られている。この装置では、その起動時や過渡応答時において、高温燃焼ガスで改質触媒を連続的に加熱している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述した従来の技術では、高温燃焼ガスで連続的に改質触媒を加熱しているので、改質触媒の温度が局所的に過熱してしまう可能性があった。このような問題は、改質触媒に限らず、他の触媒や触媒以外の部分の昇温時にも起こりうる問題であった。

【0006】本発明は、上述した従来の課題を解決する

50

3

ためになされたものであり、改質装置の暖機時における局所的な過熱を防止することのできる技術を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上記目的を達成するために、本発明の燃料改質装置は、炭化水素を含む改質原料から水素リッチな燃料ガスを生成するための燃料改質装置であって、改質触媒を少なくとも含む改質器と、前記改質器の暖機時において、前記改質器内での発熱反応に利用される昇温用ガスを、間欠的な投入量ピークを示すピーク期間と前記ピーク期間以外の非ピーク期間とを有する間欠投入パターンに従って、前記改質器に投入するガス間欠投入部と、を備えることを特徴とする。

【0008】改質器に昇温用ガスを間欠的に投入すると、非投入期間の間に温度の均一化が起こる。従って、昇温用ガスを連続的に投入する場合に比べて温度分布がより均一になり、局所的な過熱を防止することが可能である。

【0009】なお、前記ガス間欠投入部は、前記昇温用ガスを、前記非ピーク期間におけるベース流量と、前記ピーク期間において前記ベース流量に追加されるピーク部流量と、の和の流量で前記改質器に投入するようにしてもよい。

【0010】この形態では、非ピーク期間において流量がゼロになる場合に比べて、ピーク期間と非ピーク期間における投入量の変動が小さいので、局所的な過熱をより有効に防止することが可能である。

【0011】前記ベース流量は、前記昇温用ガスを前記ベース流量だけ継続的に前記改質器に投入した場合にも前記改質器が過熱しない量の範囲に制限されているようにしてもよい。

【0012】この形態では、ベース流量の昇温用ガスを連続的に改質器に投入しても改質器を過熱させることが無いので、改質器の過熱をより確実に防止することが可能である。

【0013】前記ベース流量は一定量に維持されるように制御してもよく、あるいは、可変に制御してもよい。

【0014】前記改質器は、通常は、前記改質器内に導入される前記改質原料を加熱するための加熱部と、前記改質触媒を用いて前記加熱された改質原料を改質することによって改質ガスを生成する改質部と、前記改質ガス中の一酸化炭素を低減するための一酸化炭素低減部と、を有している。このとき、前記昇温用ガスは、前記加熱部と、前記改質部と、前記一酸化炭素低減部と、のうちの少なくともいずれかに投入されるガスであることが好ましい。

【0015】これらの部分は、暖機時において、空気や改質原料ガスなどの昇温用ガスが関与する発熱反応によって昇温される。従って、これらの部分に投入される昇

4

温用ガスを間欠的に投入することによって、これらの部分における局所的な過熱を防止することが可能である。

【0016】前記発熱反応は、前記改質器内に収納された触媒によって促進され、これによって前記触媒を加熱するものであることが好ましい。

【0017】触媒は、昇温時に局所的な過熱が生じやすい傾向がある。従って、触媒によって促進される発熱反応に關与する昇温用ガスを間欠的に投入すれば、触媒の局所的な過熱を防止することが可能である。

【0018】前記昇温用ガスとしては、空気を含むガスである場合や、前記改質原料のガスを含む場合がある。また、昇温用ガスが両方を含むようにしてもよい。

【0019】前記ガス間欠投入部は、前記ピーク期間と前記非ピーク期間との繰り返しの周期を一定に保つとともに、前記昇温用ガスの単位時間当たりの投入量を各ピーク期間毎に変化させるようにしてもよい。

【0020】あるいは、前記ガス間欠投入部は、前記ピーク期間における前記昇温用ガスの投入量のピーク部分の高さをほぼ一定に保つとともに、前記ピーク期間の長さを変化させるようにしてもよい。

【0021】なお、本発明は、種々の態様で実現することが可能であり、例えば、燃料改質装置およびその暖機制御方法、燃料電池システムおよびその暖機制御方法、それらの方法または装置の機能を実現するためのコンピュータプログラム、そのコンピュータプログラムを記録した記録媒体、そのコンピュータプログラムを含み搬送波内に具現化されたデータ信号、等の態様で実現することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を実施例に基づいて以下の順序で説明する。

A. 第1実施例（メタノール改質）：

B. 第2実施例：

C. 第3～第6実施例：

D. 第7実施例（天然ガス改質）：

E. 変形例：

【0023】A. 第1実施例（メタノール改質）：図1は、本発明の第1実施例としての燃料電池システムの構成を示す説明図である。この燃料電池システム200は、メタノールを貯蔵する原燃料タンク10と、水を貯蔵する水タンク20と、改質反応により原燃料から燃料ガス（「改質ガス」とも呼ぶ）を生成する改質器30と、燃料電池40と、コントローラ50とを備えている。改質器30は、改質原料を気化する気化部32と、気化部32に熱を供給する加熱部34と、改質触媒を収納した改質部36と、改質ガス中の一酸化炭素を低減するための選択酸化を行う選択酸化部38と、を有している。なお、気化部32と加熱部34とを合わせて「蒸発部」と呼ぶこともある。

【0024】原燃料タンク10には原燃料供給路102

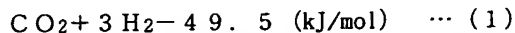
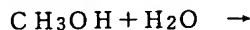
5

が接続されており、水タンク 20 には水供給路 108 が接続されている。原燃料供給路 102 は 2 つの分岐流路 104, 106 に分岐している。第 1 の分岐流路 104 は、水供給路 108 と合流しており、合流後の流路 110 は気化部 32 に接続されている。一方、第 2 の分岐流路 106 は、加熱部 34 に接続されている。分岐流路 104, 106 にはポンプ 52, 54 がそれぞれ設けられており、また、水供給路 108 にもポンプ 56 が設けられている。

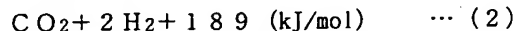
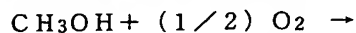
【0025】メタノールと水は、ポンプ 52, 56 によってそれぞれ吸い出され、混合された状態で気化部 32 に導入される。この混合物を、以下では「改質原料」と呼ぶ。改質原料は気化部 32 において気化されて蒸気（メタノール蒸気および水蒸気）となり、改質部 36 に供給される。このガス状の改質原料（「改質原料ガス」と呼ぶ）は、改質部 36 と選択酸化部 38 における化学反応によって水素ガスリッチな燃料ガス HRG に変換される。改質部 36 と選択酸化部 38 における化学反応については後述する。

【0026】改質器 30 で生成された燃料ガス HRG は、燃料ガス流路 112 を介して燃料電池 40 内の燃料ガス通路 42 に導入される。また、燃料電池 40 内の空気通路 44 には、エアーポンプ 46 によって空気 AR40 が供給される。このエアーポンプ 46 としては、例えばプロアを利用することができる。燃料電池 40 内では、燃料ガス HRG 内の水素と、空気 AR40 内の酸素との電気化学反応によって発電が行われ、この結果、燃料ガス HRG 中の水素が消費される。

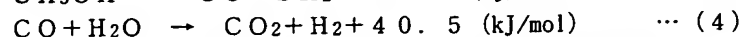
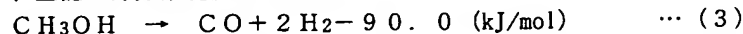
【0027】燃料電池 40 からの燃料排ガスの排出路 114 は、改質器 30 の加熱部 34 に戻されている。加熱部 34 は、燃料排ガス中の水素を燃焼させて、その熱を *



【0031】メタノールの水蒸気改質反応の触媒としては、例えば銅-亜鉛系の触媒を用いることが可能である。空気供給部 66 によって改質部 36 に空気 AR36 *



【0033】上記 (1) 式の水蒸気改質反応は吸熱反応であり、(2) 式の部分酸化反応は発熱反応である。従って、改質器 30 の定常運転時には、両者を適度な比率で行わせることによって、改質部 36 を適切な運転温度に維持することが可能である。なお、改質部 36 に供給される空気 AR36 は、上記の部分酸化反応に利用され *



【0036】しかし、(3) 式の反応で発生した一酸化炭素の一部は、二酸化炭素に変換されずにそのまま改質部 36 から選択酸化部 38 に供給される。そこで、選択酸化部 38 では、空気供給部 68 から供給された空気 A

6

*気化部 32 に供給している。加熱部 34 としては、白金触媒やパラジウム触媒などの貴金属触媒を用いて燃料排ガスやメタノールの燃焼反応を促進する装置や、あるいは、バーナを用いて燃料排ガスやメタノールを燃焼させる装置を利用することができる。気化部 32 では、加熱部 34 から与えられた熱によって改質原料が気化される。燃料排ガスの燃焼による熱では熱量が不足する場合には、ポンプ 54 を介して原燃料であるメタノールが加熱部 34 に供給される。加熱部 34 には、さらに、空気供給部 64 によって加熱用空気 AR34 が供給されている。空気供給部 64 は、エアーポンプ 64a と、圧力計 64b と、電動弁 64c とを有している。なお、これと同様な空気供給部 66, 68 が、改質部 36 の上流側の混合室 36a と、選択酸化部 38 の上流側の混合室 38a とに空気をそれぞれ供給している。

【0028】改質部 36 には、改質触媒の温度を測定するための温度センサ 92 が設けられている。また、改質器 30 と燃料電池 40 との間の燃料ガス流路 112 には、酸素濃度センサ 94 と一酸化炭素濃度センサ 96 とが設けられている。コントローラ 50 は、これらのセンサ 92, 94, 96 を含む複数のセンサで測定された測定値を制御入力として用いて、燃料電池システム 200 の制御を実行する。なお、図 1 では、コントローラ 50 は、図示の便宜上、一部の構成部品（センサやポンプ）への接続のみが描かれており、他の構成部品への接続は図示が省略されている。

【0029】改質器 30 内の各部において利用されている主な化学反応は、以下の通りである。改質部 36 では、主として下記のようなメタノールの水蒸気改質反応が発生する。

【0030】

*が投入されると、改質部 36 内において以下に示す部分酸化反応も発生する。

【0032】

★るので、以下ではこれを「部分酸化用空気」と呼ぶ。

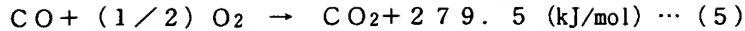
【0034】なお、上記 (1) 式の水蒸気改質反応は、例えば下記の 2 つの反応の結果であると考えることができる。

【0035】

R38 中の酸素を用いて以下の選択酸化反応を発生させ、これによって一酸化炭素濃度を低下させている。

【0037】

7



【0038】この選択酸化反応の触媒としては、白金触媒やルテニウム触媒などの貴金属触媒や、アルミニウム触媒などを利用することができる。選択酸化部38を通過したガスは、水素リッチな燃料ガスHGRとして燃料電池40に供給される。選択酸化部38において一酸化炭素濃度を低減させる理由は、良く知られているように、一酸化炭素が燃料電池40内の白金触媒に対して被毒作用があり、燃料電池40の起電力を低下させてしまうからである。なお、選択酸化部38に供給される空気AR38を、以下では「選択酸化用空気」と呼ぶ。

【0039】上述したように、この改質器30における改質処理は、改質部36と選択酸化部38の両方における反応で達成される。そこで、改質部36での処理後のガスを「一次改質ガス」と呼び、また、選択酸化部38での処理後のガスを「最終改質ガス」または単に「改質ガス」と呼ぶことがある。

【0040】図2は、コントローラ50によって実行される改質器30の暖機制御の流れを示すフローチャートである。改質器30の起動時や、起動後に再度暖機を行う必要が生じたときには、このフローに従って暖機制御が行われる。

【0041】ステップS1では、コントローラ50がポンプ52、54、56や空気供給部64、66、68を起動して、改質器30の暖機運転を開始する。暖機運転時には、コントローラ50は、加熱部34に対して通常運転時よりも多量のメタノールを供給するようにポンプ54を制御し、これによって、気化部32で気化される原燃料ガスの温度を高めている。また、改質部36への部分酸化用空気AR36の投入量も、定常運転時よりも高い値に設定される。こうすることにより、上記(2)式の部分酸化反応や、水素ガスの酸化反応により、改質触媒をより早く昇温させることができる。

【0042】ステップS2では、コントローラ50が、改質部36に部分酸化用空気AR36が間欠的に投入されるように空気供給部66を制御する。図3(A)は、第1実施例における部分酸化用空気AR36の投入量制御を示すグラフである。第1実施例では、改質部36の暖機時において、部分酸化用空気AR36が間欠的に改質部36に投入される。この例では、時刻t0で暖機運転が開始されると、時刻t0～t1の期間(投入期間)では空気AR36が投入され、その後の時刻t1～t2の期間(非投入期間)では空気AR36の投入が完全に遮断される。さらに、時刻t2～t3の投入期間では空気AR36が再び投入される。このような空気AR36の間欠投入制御は、コントローラ50によって制御される。具体的には、投入期間と非投入期間の切り替えは、電動弁66cをオン/オフ制御することによって実現される。また、空気AR36の投入期間における圧力は、改質触媒の温度に応じて、エアポンプ66aや電動弁6

8

6cを制御することによって調整される。

【0043】なお、上述の説明から理解できるように、空気供給部66とコントローラ50とが、本発明におけるガス間欠投入部に相当する。

【0044】この第1実施例では、空気AR36の間欠的な投入の周期 Δt は一定に設定されており、空気AR36の投入量は、空気AR36の投入圧力を調整することによって変化するように制御されている。このため、電動弁66cは、一定周期でオン/オフ制御されている。このオン/オフ制御の周期 Δt は、例えば約1秒に設定される。また、空気AR36の投入圧力の調整は、圧力センサ66bで測定された圧力を用いて、エアポンプ66aの運転状態を制御することによって実現されている。なお、圧力センサの代わりに流量計を用いて空気AR36の投入量を測定するようにしてもよい。

【0045】なお、実際には、空気AR36の圧力は、図3(A)に示すようなきれいな矩形を示さず、各投入期間内でも変動するが、図3(A)では図示の便宜上、簡略化されている。

【0046】図3(B)は、比較例における部分酸化用空気AR36の投入量制御を示すグラフである。この比較例では、時刻t0で暖機運転が開始されると、空気AR36の投入量が連続的に変化するように制御される。また、暖機運転の開始直後は、改質触媒の温度を早く上昇させるために、特に空気AR36の投入量が多い。このように、暖機時において改質部36に多量の部分酸化用空気AR36を連続的に投入すると、上記(2)式で示す部分酸化反応や水素ガスの酸化反応によって生じた熱によって、改質触媒の温度が局所的に上昇する傾向がある。改質触媒の温度が局所的に上昇すると、その部分における反応がさらに促進され、その部分の温度がさらに上昇する。この結果、改質触媒の一部が過熱状態になってしまうという問題がある。特に、銅-亜鉛系の触媒は、貴金属触媒に比べて耐熱性が低いので、このような過熱によって触媒の劣化などの問題が生じやすい傾向にある。

【0047】これに対して、図3(A)に示す第1実施例の暖機制御では、部分酸化用空気AR36が間欠的に投入されるように制御が行われているので、空気の投入期間に温度が大幅に上昇した触媒部分の熱が、空気の非投入期間において周囲に伝達される。すなわち、空気の非投入期間のたびに触媒内の温度分布が均一化されるので、改質触媒全体を従来に比べてより均一な温度で徐々に上昇させることができるという効果が得られる。また、これに伴って、改質触媒の温度上昇に使用されるエネルギーを節約できるという効果がある。

【0048】改質部36の暖機中は、コントローラ50は温度センサ92(図1)を用いて改質触媒の温度を監視している。なお、温度センサ92は、改質触媒中の複

9

数の位置の温度を測定できるように、複数の位置に設けられていることが好ましい。図2のステップS3では、改質触媒内の少なくとも1つの特定箇所の温度 T_{36} が所定のしきい値 T_{th} 以上になったか否かが判断される。改質触媒の温度 T_{36} がしきい値 T_{th} 未満である場合には、部分酸化用空気 $A R 36$ の間欠投入制御が継続される。一方、改質触媒の温度 T_{36} が所定のしきい値 T_{th} 以上になると、ステップS4において部分酸化用空気 $A R 36$ の連続投入制御に移行する。図3(A)の例では、時刻 t_p 以降は部分酸化用空気 $A R 36$ の連続投入制御が開始され、その投入量が変化するように制御が実行されている。

【0049】なお、暖機運転中の部分酸化用空気 $A R 36$ の投入量（すなわち圧力）の制御を、改質触媒の温度 T_{36} に基づいて行う代わりに、センサ96で測定された一酸化炭素濃度に基づいて行うようにしてもよい。暖機運転の終了時の判断についても同様である。すなわち、一般には、改質器の動作状態を示す特定の特性値を制御入力として用いて、改質器の暖機制御を実行すればよい。

【0050】以上のように、第1実施例では、改質部36の暖機時において部分酸化用空気 $A R 36$ を改質部36に間欠的に投入しているので、改質触媒の温度をより均一に上昇させてゆくことができ、改質触媒が局所的に過熱状態になるのを防止することが可能である。

【0051】B. 第2実施例：図4は、第2実施例における部分酸化用空気 $A R 36$ の投入量制御を示すグラフである。第2実施例は、装置構成は図1に示した第1実施例と同じであり、空気 $A R 36$ の投入量制御の方法が異なるだけである。すなわち、第2実施例においては、図4に示すように、改質部36に投入される空気 $A R 36$ の圧力（すなわち単位時間当たりの投入量）が一定に保持されており、投入期間 Δt_{on} が変化するように制御が行われている。また、非投入期間 Δt_{off} は一定値に設定されている。この第2実施例のように、投入期間 Δt_{on} における空気 $A R 36$ の単位時間当たり投入量（「投入率」とも呼ぶ）を一定として、投入期間 Δt_{on} の長さを変化させる間欠投入制御によっても、上述した第1実施例とほぼ同様な効果が得られる。

【0052】なお、改質部36への部分酸化用空気 $A R 36$ の間欠投入制御の方法としては、図3(A)に示した第1の方法（単位時間当たりの投入量を変化させる方法）や、第2の方法（投入時間 t_{on} を変化させる方法）以外の方法を採用することも可能である。例えば、改質触媒の温度が第1のしきい値 T_{th1} に達するまでは第1の方法を採用し、第1のしきい値 T_{th1} を超えて第2のしきい値 T_{th2} に達するまでは第2の方法を採用するようにしてもよい。

【0053】改質器30の暖機時において空気を間欠的に投入する技術は、改質器30内の改質部36以外の部

10

分にも適用可能である。例えば、暖機時において、選択酸化部38に選択酸化用空気 $A R 38$ を間欠的に投入することも可能である。選択酸化部38も触媒を用いているので、空気 $A R 38$ の間欠投入制御を行うことによって、改質部36と同様に、その触媒の温度をほぼ均一に上昇させることができるという効果がある。また、暖機に要するエネルギーを節約できるという効果もある。さらに、暖機時において、加熱部34に空気 $A R 34$ を間欠的に投入することも可能である。加熱部34において触媒を用いている場合には、改質部36や選択酸化部38と同様な効果が期待できる。

【0054】選択酸化部38や加熱部34への空気の間欠投入制御を行う場合には、これらの各部38、34にそれぞれ温度センサを設けて、個別に暖機運転の終了時期を判断することが好ましい。但し、改質器30内の所定の箇所の温度に基づいて、各部34、36、38の暖機運転を同時に終了させるようにすることも可能である。

【0055】なお、改質部36で用いられる触媒は、銅-亜鉛系の卑金属触媒であり、改質器30内の他の触媒よりも耐熱性が低い場合が多い。従って、空気の間欠投入制御の効果は、改質部36においてもっとも顕著である。すなわち、一般には、改質器30の複数種類の触媒の中で、耐熱性が最も低い触媒に関して、その暖機時に空気の間欠投入制御を行うことが好ましい。

【0056】C. 第3～第6実施例：以下に説明する第3ないし第6実施例は、装置構成は上述した第1および第2実施例と同じであり、空気投入量のパターン（以下、単に「投入パターン」とも呼ぶ）が異なるだけである。

【0057】図5は、第3実施例における部分酸化用空気 $A R 36$ の投入パターンを示すグラフである。この第3実施例では、暖機運転時の空気 $A R 36$ の投入パターンが、ピーク期間と非ピーク期間とに区分されている。すなわち、非ピーク期間では一定の流量 F_{BF} に維持されており、ピーク期間ではこの一定流量 F_{BF} に略パルス状のピーク部分 P_F が追加されている。以下では、非ピーク期間における一定流量 F_{BF} を「固定ベース流量」と呼び、ピーク部分 P_F を「ピーク部流量」と呼ぶ。

【0058】なお、この第3実施例における空気投入量は、前述した第1実施例（図3(A)）と同様に、ピーク期間と非ピーク期間の周期をそれぞれ一定に維持するとともに、空気36の単位時間当たりの投入量（より正確にはピーク部分 P_F の高さ）をピーク期間毎に変化させる方法に従って制御されている。

【0059】この第3実施例では、暖機運転が終了した時刻 t_p 以降も、ピーク期間を有する投入パターンに従って部分酸化用空気 $A R 36$ が投入されている。但し、この代わりに、図3(A)に示し第1実施例と同様に、

時刻 t_p 以降において、空気 $AR36$ の連続投入制御を開始するようにしてもよい。

【0060】なお、固定ベース流量 FBF の値は、仮に固定ベース流量 FBF だけの空気 $AR36$ を改質器 30 に継続的に投入しても、改質器 30 が過熱することが無いような範囲の量に制限しておくことが好ましい。こうすれば、ベース流量 FBF の空気 $AR36$ を連続的に改質器 30 に投入しても、局所的な過熱をより確実に防止することが可能である。ここで、「改質器 30 が過熱する」とは、改質器 30 内の特定の構成要素の温度（例えば改質触媒の温度 $T36$ ）が、所定の上限温度を超えることを意味する。このような固定ベース流量 FBF の値は、実験的に決定される。

【0061】第3実施例のような間欠投入パターンを採用すれば、非ピーク期間においてベース流量 FBF がゼロである第1実施例（図3（A））に比べて、空気の入力量の変動を小さく抑えることができる。この結果、改質触媒の温度変動を小さくすることができるので、改質触媒の局所的な過熱をさらに効率的に防止しつつ、より短時間で改質器 30 の暖機を行うことが可能である。

【0062】図6は、第4実施例における部分酸化用空気 $AR36$ の投入パターンを示すグラフである。この第4実施例は、第3実施例で採用した投入パターンに対して、図4に示した第2実施例の制御方法を適用したものである。すなわち、第4実施例における空気投入量は、ピーク部分 PF の高さを一定に維持するとともに、ピーク期間の長さを変化させる方法に従って制御されている。この第4実施例の投入パターンによっても、第3実施例と同様な効果が得られる。

【0063】なお、図3（A）の第1実施例と図4の第2実施例は、図5の第3実施例および図6の第4実施例のそれぞれ特別なケースであると考えることができる。すなわち、図3（A）の第1実施例の投入パターンは、図5の第3実施例の投入パターンにおける非ピーク期間の流量をゼロとしたものである。また、図4の第2実施例の投入パターンは、図6の第4実施例の投入パターンにおける非ピーク期間の流量をゼロとしたものである。すなわち、これらの4つの実施例は、いずれもピーク期間と非ピーク期間を有する間欠投入パターンに従って部分酸化用空気 36 が投入されている、という点で共通している。この説明から理解できるように、本明細書において、「間欠投入」という用語は、非ピーク期間において投入量がゼロになる場合と、ゼロにならない場合との両方を含む広い意味を有している。

【0064】図7および図8は、第5実施例および第6実施例における部分酸化用空気 $AR36$ の投入パターンを示すグラフである。これらの実施例は、第3実施例（図5）および第4実施例（図6）における固定的なベース流量 FBF の代わりに、可変に制御されるベース流量 VBF を用いたものである。以下では、このように可

変制御されるベース流量 VBF を「可変ベース流量」と呼ぶ。この可変ベース流量 VBF も、例えば改質触媒の温度 $T36$ に応じて制御される。第5および第6実施例の投入パターンによっても、第3および第4実施例と同様な効果が得られる。

【0065】なお、可変ベース流量 VBF も、固定ベース流量 FBF と同様に、仮に可変ベース流量 VBF だけの空気 $AR36$ を改質器 30 に継続的に投入しても、改質器 30 が過熱することが無いような範囲の量に制限しておくことが好ましい。

【0066】第5、第6実施例においては、可変ベース流量 VBF が非ピーク期間において連続的に変化するように制御を行っていたが、可変ベース流量 VBF がステップ状に変化するように制御を行ってもよい。具体的には、例えば、改質触媒の温度 $T36$ を予め複数の範囲に区分しておき、これらの各範囲に対して可変ベース流量 VBF の値をそれぞれ1つずつ割り当てるようにしていてもよい。こうすれば、空気投入量の制御がより容易であるという利点がある。

【0067】なお、第3ないし第6実施例の投入パターンは、改質器 30 内の改質部 36 以外の部分（例えば加熱部 34 や選択酸化部 38 ）への空気の投入量制御にも適用可能である。

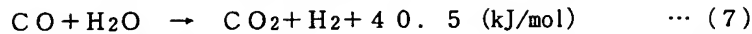
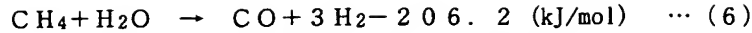
【0068】以上のように、第1ないし第6実施例においては、間欠的な投入量ピークを有する間欠投入パターンに従って改質器 30 に空気を投入しているので、改質器 30 の局所的な過熱を防止しつつ、改質触媒の温度をより均一に上昇させてゆくことが可能である。

【0069】D. 第7実施例（天然ガス改質）：図9は、本発明の第7実施例としての燃料電池システムの構成を示す説明図である。この燃料電池システム 210 の原燃料タンク 12 は、メタノールではなく、天然ガスを貯蔵している。原燃料供給路 102 の第1の分岐流路 104 には、電動弁 132 と脱硫器 136 が設けられている。また、第2の分岐流路 106 にも電動弁 132 が設けられている。第7実施例の改質器 $30a$ は、改質部 36 と選択酸化部 38 との間にシフト部 37 を有している。また、シフト部 37 の上流側の混合室 $37a$ に空気 $AR37$ を供給するための空気供給部 67 が追加されている。第7実施例のその他の構成は、図1に示した第1実施例の構成とほぼ同じである。

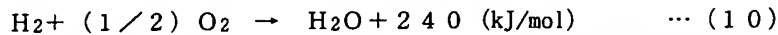
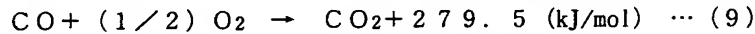
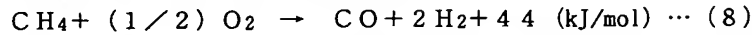
【0070】脱硫器 136 は、天然ガス中に付臭剤として添加されているメルカプタン等の硫黄分の除去を行うためのものである。硫黄分を除去する理由は、硫黄分が改質器 30 内の触媒の活性を低下させてしまうからである。

【0071】この改質器 $30a$ 内の各部において利用されている主な化学反応は、以下の通りである。まず、改質部 36 では、主として下記（6）式の水蒸気改質反応と、（7）式のシフト反応（変性反応）とが発生する。

【0072】



【0073】メタンの水蒸気改質反応の触媒としては、例えばニッケル触媒を用いることが可能である。改質部36の上流側にある混合室36aに空気AR36が投入されると、改質部36内において、下記(8)式の部分*



【0075】改質器30の定常運転時には、(6)式の吸熱反応と、(8)式の発熱反応を適度な比率で行わせることによって、改質部36の温度を適切な温度に維持することが可能である。

【0076】ところで、上記(6)式の改質反応で発生した一酸化炭素は、(7)式や(9)式の反応で全部酸化されることは無く、その一部はそのまま改質部36から出力される。特に、メタンの水蒸気改質反応((6)式)では多量の一酸化炭素が発生するので、選択酸化部38だけでは一酸化炭素濃度を十分に低いレベルにまで低下させることが困難である。そこで、メタンの改質を行う改質器30aにおいては、改質部36と選択酸化部38との間にシフト部37が設けられている。シフト部37は、上記(7)式のシフト反応によって一酸化炭素濃度を低下させるとともに、水素ガス濃度を増加させる。

【0077】なお、シフト部37と選択酸化部38は、いずれも改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減するための装置なので、これらを合わせて「一酸化炭素低減部」と呼ぶことも可能である。図1に示した第1実施例の場合には、選択酸化部38だけが一酸化炭素低減部に相当する。

【0078】シフト部37の触媒としては、白金触媒などの貴金属触媒を利用することができる。シフト部37は、改質器30a内の中でも熱容量が比較的大きいという特徴がある。従って、改質器30aの暖機時には、シフト部37内でシフト反応以外の発熱反応を生起させることによって、シフト部37内の触媒温度を早く上昇させたい。そこで、暖機時には、シフト部37に空気AR37を投入することにより、シフト部37内においてメタンの酸化反応を発生させ、この酸化反応に伴う熱によって、シフト部37の温度を素早く上昇させる。

【0079】第7実施例においては、シフト部37の暖機時において、シフト部37に空気AR37を間欠的な投入量ピークを有する間欠パターンに従って投入する。この間欠投入制御は、前述した図2(A)や図3ないし図8で説明したものとはほぼ同じものを利用することができる。この結果、シフト部37内の触媒に関して、その触媒全体を、従来に比べてより均一な温度で上昇させることができるという効果が得られる。また、これに伴っ

*酸化反応や、(9)式および(10)式の酸化反応が発生する。

【0074】

て、触媒の温度上昇に使用されるエネルギーを低減することができるという効果がある。

【0080】なお、第7実施例においても、改質部36と選択酸化部38と加熱部34に関して空気の間欠投入制御を行うことが可能である。

【0081】E. 変形例：なお、この発明は上記の実施例や実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の態様において実施することが可能であり、例えば次のような変形も可能である。

【0082】E1. 変形例1：暖機時においては、改質部36と加熱部34と一酸化炭素低減部37、38とのうちの少なくとも一箇所において空気の間欠投入制御を行うこと可能である。但し、これらのうちの複数箇所において空気の間欠投入制御を行うようにすれば、触媒の均一な温度上昇や、暖機用のエネルギーの節約などの効果を高めること可能である。

【0083】E2. 変形例2：上記各実施例では、改質器に空気を間欠的に投入していたが、空気の代わりに可燃性ガス(例えば原燃料ガス)を間欠的に投入することも可能である。具体的には、例えば図9に示した燃料電池システム210において、暖機時に、原燃料タンク12から気化部32に投入される天然ガスを間欠的に投入するようにしても良い。また、空気と原燃料ガスの両方を間欠的に投入してもよい。暖機時においては、上述した空気AR34、AR36~AR38も、天然ガスも、いずれも改質器内での発熱反応に利用される。一般には、暖機時において、改質器内での発熱反応に利用される昇温用ガスを、改質器に間欠的に投入するようにすればよい。

【0084】E3. 変形例3：本発明は、原燃料としてガソリンを用いた改質装置にも適用可能である。すなわち、本発明は、一般に、炭化水素を含む改質原料から水素リッチな燃料ガスを生成するための改質装置に適用可能である。

【0085】E4. 変形例4：上記実施例では、改質器30、30aは、それぞれ一体として構成されていたが、改質器は必ずしも一体として構成されていなくてもよい。例えば、加熱部34と気化部32は、他の部分とは別個に構成されていてもよい。

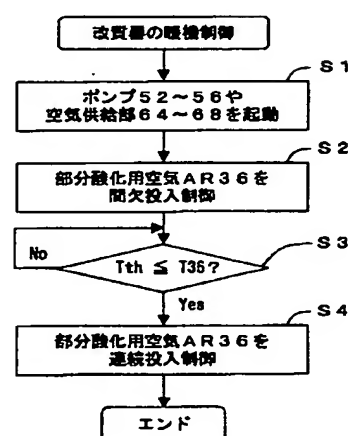
【図面の簡単な説明】

16

3 7 a...混合室

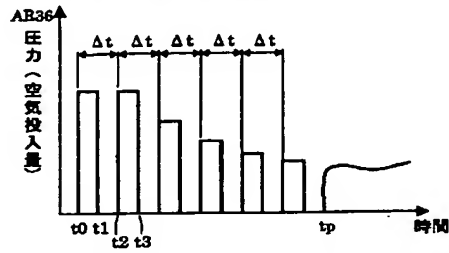
* H R G…燃料ガス

【图2】

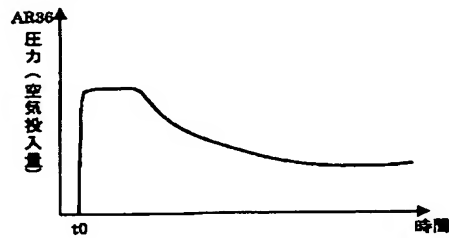


【図3】

(A) 改質部36への部分酸化用空気AR36の投入量制御（第1実施例）

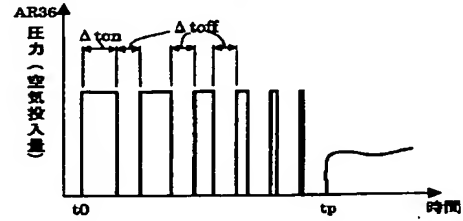


(B) 改質部36への部分酸化用空気AR36の投入量制御（比較例）



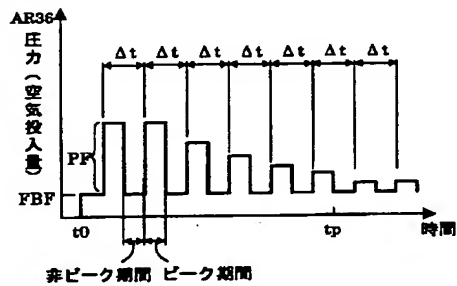
【図4】

改質部36への部分酸化用空気AR36の投入量制御（第2実施例）



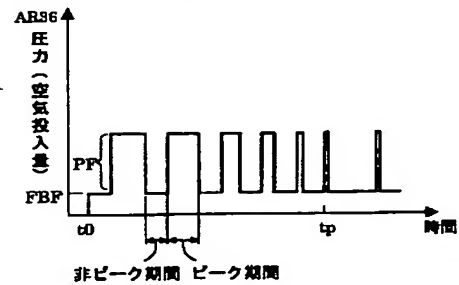
【図5】

改質部36への部分酸化用空気AR36の投入量制御（第3実施例）



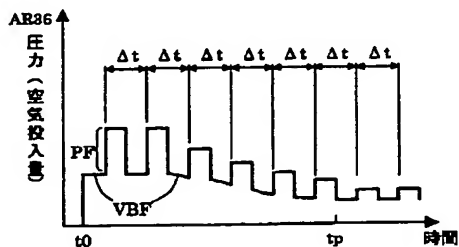
【図6】

改質部36への部分酸化用空気AR36の投入量制御（第4実施例）



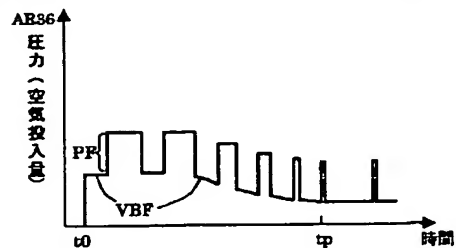
【図7】

改質部36への部分酸化用空気AR36の投入量制御（第5実施例）



【図8】

改質部36への部分酸化用空気AR36の投入量制御（第6実施例）



【図9】

